

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000288772

PUBLICATION DATE : 17-10-00

APPLICATION DATE : 02-02-00

APPLICATION NUMBER : 2000025388

APPLICANT : NIPPON GENMA:KK;

INVENTOR : TAKENAKA JUNICHI;

INT.CL. : B23K 35/26 // C22C 13/00

TITLE : LEAD-FREE SOLDER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solder alloy having excellent elongation, good soldering cutting characteristics good flow characteristics at solder melting and hardly developing defective soldering by adding specified quantities of Ag, Bi, Cu, P and/or Ni to Sn.

SOLUTION: This lead-free solder is composed by wt.% of 2.0-5.0 Ag, 0.1-1.3 Bi, 0.01-2.0 Cu, 0.003-0.006 P and/or 0.005-0.1 Ni and the balance Sn. This lead-free solder has drastically high elongation and therefore excellent malleability. This excellent malleability relaxes the strain received with the mechanical load or the thermal stress and is very important on the prevention of the development of cracking caused by the strain. Further, the high malleability is an indispensable characteristic in the wire drawing of the lead-free solder alloy, and additionally, this lead-free solder alloy has excellent wettability as the basic characteristics.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-288772

(P2000-288772A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

ページ (参考)

B 2 3 K 35/26

3 1 0

B 2 3 K 35/26

3 1 0 A

// C 2 2 C 13/00

C 2 2 C 13/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-25388 (P2000-25388)

(22) 出願日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(31) 優先権主張番号 特願平11-25342

(32) 優先日 平成11年2月2日 (1999.2.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391007443

株式会社ニホンゲンマ

大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10号

(72) 発明者 守山 重雄

大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10号 株式会社ニホンゲンマ内

(72) 発明者 盛林 俊之

大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10号 株式会社ニホンゲンマ内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 蓁 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛はんだ

(57) 【要約】

【課題】 優れた引張伸度と、良好なはんだ切れ特性を有し、さらにははんだ溶融時の流動特性が良好ではんだ付不良が生じにくい無鉛はんだ合金を提供する。

【解決手段】 Agを2.0～5.0重量%、Biを0.1～1.3重量%、Cuを0.01～2.0重量%、Pを0.003～0.006重量%、Niを0.005～0.1重量%、および残部としてSnとを含んでなる無鉛はんだ合金。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Agを2.0～5.0重量%、Biを0.1～1.3重量%、Cuを0.01～2.0重量%、Pを0.003～0.006重量%、Niを0.005～0.1重量%、および残部としてSnを含んでなる無鉛はんだ合金。

【請求項2】 Agを2.0～5.0重量%、Biを0.1～1.3重量%、Cuを0.01～2.0重量%、Pを0.003～0.006重量%、および残部としてSnを含んでなる無鉛はんだ合金。

【請求項3】 Agを2.0～5.0重量%、Biを0.1～1.3重量%、Cuを0.01～2.0重量%、Niを0.005～0.1重量%、および残部としてSnを含んでなる無鉛はんだ合金。

【請求項4】 Agが2.6～3.5重量%、Biが0.8～1.2重量%、Cuが0.4～1.0重量%含有されている、請求項1から3いずれかに記載の無鉛はんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は無鉛はんだ合金に関する。

【0002】

【従来の技術】1986年頃から、人体に及ぼす鉛の有害性が問題視され、その使用の規制に関する法制化が検討されてきた。従来の63Sn-37Pb共晶はんだに代表されるはんだ付用Sn-Pb系はんだ合金に替わるものとして、無鉛はんだ合金が各方面で検討されている。コスト、融点、はんだぬれ性および接合強度の信頼性などの面を考慮した結果、Sn-Ag-Bi-X系はんだ合金が有望な無鉛はんだ合金系の1つとされている。しかし、この組成系で実用化が検討されている合金組成の無鉛はんだ合金は、そのはんだ付工程における冷却固化時にはんだ合金および母材の膨張・収縮に起因するはんだ表面の凹凸およびマイクロクラック（亀裂）の発生が見られ、接合信頼性の面で問題となっている。また、これら無鉛はんだ合金は延性に乏しく、そのほとんどが20%以下の伸びに止まる傾向がある。

【0003】Sn-Ag-Cu系無鉛はんだ合金は一般的に、はんだ合金の融点、はんだぬれ性および冷却工程で発生するはんだ固化表面の凹凸などの問題がある。Sn-Ag-Cu系無鉛はんだ合金に対して、融点を下げる目的とはんだぬれ性を改善する目的でBiを添加する試みがなされている。Biを添加することにより、はんだ合金の融点が下がり、はんだぬれ性が向上するものの、一方でその添加量によっては冷却固化した無鉛はんだ表面に凹凸やマイクロクラックが発生し、さらに、鉛を含む部品をはんだ付する場合においてSn-Pb-Bi三元共晶（融点97℃）、Sn-Bi二元共晶（融点139℃）組成の液相が生成し、リフトオフなどのはん

だ付の信頼性を大幅に低下するなどの問題も発生している。

【0004】米国特許第4,879,096号明細書には、Agを0.05～3重量%、Cuを0.5～6重量%、Biを0.1～3重量%およびSnを88～99.35重量%含む無鉛はんだ組成物が開示されている。この発明は鉛を含まないことを前提に、はんだ特性として狭い作業温度範囲作業範囲（約25°Fから広げて35°F～40°Fまで）を有し、且つ比較的低温で熔融し（420°F～425°F）、せん断強度および破裂強度が高いことを特徴としている。しかし、この文献には引張伸度について何ら記載がない。高い伸びを有することは歪によるクラックの発生を防止し、また伸線加工性にとって極めて重要である。更に最近その用途が急増しているポータブルパソコンや携帯電話ではしばしば大きな歪を受けるため、はんだとして高い伸びを有することが強く求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は優れた引張伸度と、良好なはんだ切れ特性を有し、さらにはんだ熔融時の流動特性が良好ではんだ付不良が生じにくい、新規な無鉛はんだ合金を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、はんだ全量に対してAgを2.0～5.0重量%、Biを0.1～1.3重量%、Cuを0.01～2.0重量%、さらにPを0.003～0.006重量%および/またはNiを0.005～0.1重量%含む、残部としてSnを含んでなる無鉛はんだ合金を提供する。

【0007】上記本発明の無鉛はんだ合金は、従来用いられていた無鉛はんだ合金と比べ、各段に高い伸びを有し、そのため展延性に優れるという特徴を備える。この優れた展延性は機械的負荷もしくは熱応力によって受ける歪みを緩和させ、歪みによるクラックが発生することを防ぐ上で極めて重要である。また、高伸度は無鉛はんだ合金の伸線加工においては必須の物性である。加えて本発明の無鉛はんだ合金は、はんだの基本的特性であるぬれ性に優れ、適切な作業温度および接合信頼性にも優れている。別の態様において、本発明は、本発明のはんだを含んでなるクリームはんだ、成形はんだ、ヤニ入りはんだを提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の無鉛はんだ合金は、はんだ全量に対してAgを2.0～5.0重量%、Biを0.1～1.3重量%、Cuを0.01～2.0重量%を含み、さらにPを0.003～0.006重量%および/またはNiを0.005～0.1重量%含む、残部としてSnを含んでなることを特徴とする。なお、「残部としてSn」とあるが、上記組成に加えてはんだ合金の製造工程で混入する不純物が含まれるはんだ合金も、本発明の

範囲に含まれる。また、上記組成に加えて、当業者に公知のはんだ合金に添加される添加剤を含有しているのはんだ合金もまた、本発明の効果を損なわない限り、本発明の範囲である。本発明の無鉛はんだにおいて、Agが2.0重量%より少ない場合は、Biの固溶量が低下してBiの添加により伸びが著しく低下し、はんだ材料としての特性を満足しない。一方Ag配合量が5.0重量%を超えると融点の上昇を招き、またコスト的にも不利である。

【0009】Cuの添加は融点を低下させ優れた作業性を維持するために必須であり、少なくとも0.01重量%の添加を必要とする。しかしCuを2.0重量%を超える量添加すると逆に融点が上昇し作業性を悪くする。またSn-Ag-Bi系へのCuの添加は、はんだ付け後の接合界面において、無鉛はんだと母材との界面のCu₃Sn(ε相)やCu₆Sn₅(η相)の成長速度を抑制するためにも有効である。

【0010】Biは、従来、主としてぬれ性改善、融点降下を目的として添加されてきたが、本発明においては、他の配合成分の上記配合量範囲内で、Biを1.3重量%以下の範囲で配合することにより従来の無鉛はんだ合金では得られなかった高強度且つ高伸度が得られる。添加量が1.3重量%より多くなると伸びが急激に低下し、高伸度ははんだ合金としての本発明の特徴が失われる。一方Bi配合量が1.3重量%より少なくなるとぬれ性および強度、伸びのいずれかが十分となり好ましくない。

【0011】上記成分および残部がSnである組成のはんだにPを添加することによって、フローはんだ付によるはんだ付性を改善することができる。はんだ全量に対するPの量が0.001重量%未満の場合にはかかる効果は殆ど認められない。Pの添加量が多すぎるとはんだの流動性が高くなり、スルーホール部ではんだが抜け落ちてしまうため、スルーホール部が存在する対象に用いることはできない。また、0.02重量%以上添加すると、はんだが脆くなりはんだ継ぎ手の信頼性を低下させる危険性が生じる。

【0012】上記はんだにNiを添加することによって、はんだ熔融時の流動特性を改善し、はんだブリッジ、ツララなどのはんだ付不良が低減される。また、はんだ付対象がNi母材である場合、Ni母材に対するぬれ性が改善されるという利点もある。Ni含有量は、はんだ全量に対して0.005~0.1重量%とすることが好ましい。0.005重量%未満では、Ni添加による効果が得られず、0.1重量%を超えると融点が増加すると共にぬれ性が低下し、さらに熔融時の流動性が低下するため好ましくない。さらにニッケルを添加することにより、はんだ表面に発生するマイクロクラックが一層効果的に抑制される。

【0013】本発明の無鉛はんだにおいて、PとNiは

どちらか一方が添加されていればよいが、上記範囲のPおよびNiの両方を含有するものが好ましい。

【0014】また本発明の無鉛はんだ合金には、熔融温度以上での酸化を防止または遅延させるために従来のSn-Pb系はんだで使用されているゲルマニウムおよびガリウムの1種または2種以上を合計10ppm~2000ppmの範囲で添加することができる。さらに、本発明の無鉛はんだ合金には、本発明の効果を損なわない範囲で当業者に公知の添加物を添加してもよい。

【0015】本発明の無鉛はんだ合金は、クリームはんだ、ヤニ入りはんだ、成形はんだ等の態様で使用してもよい。

【0016】クリームはんだは上記無鉛はんだ合金の粉末に加えていずれかの公知のフラックス成分、即ち、樹脂類、活性剤、粘度調整剤、溶剤などを含んで成る。はんだ粉末は好ましくは平均粒径5~100μm、より好ましくは15~50μmである。粒子形状は実質上完全な球形、偏平なブロック状、針状、不定形などに任意であるが、チクソトロピー性、耐サギング性など要請されるクリームはんだの性能に応じて適宜に選択すればよい。

【0017】はんだ粉末の含量はクリームはんだ全重量の80~95重量%、より好ましくは85~92重量%である。

【0018】クリームはんだに配合し得る樹脂類は従来の錫/鉛系はんだ用樹脂類に一般に採用されている樹脂を任意に使用できる。典型的な樹脂類の例は、ロジン、不均化ロジン、水素添加ロジン、マレイン化ロジン、重合ロジン、精製ロジンなどが例示される。本発明の目的にとって特に好ましい樹脂類は重合ロジンである。

【0019】樹脂類の配合量は好ましくはフラックス全量の20~80重量%、より好ましくは40~60重量%である。

【0020】活性剤としては従来の錫/鉛系はんだに一般的に使用されているものから任意に使用すればよい。具体的には例えば有機酸、例えばアジピン酸、セバシン酸やサリチル酸が例示できる。またアミンアミノアルコール、例えばトリエタノールアミンなどが例示できる。アミンのハロゲン化水素酸、例えばエチルアミンHBr、アニリンHBr、シクロヘキシルアミンHCl、シクロヘキシルアミンHBrなどが例示される。これらの活性剤は、通常フラックス全重量に対し、0~10重量%、好ましくは0.5~3重量%である。

【0021】粘度調整剤としてはエステル系物質、例えばヤシ油、牛脂、ヒマシ油、鯨油、菜種油などの硬化油、半硬化油、ホロウ、密ロウ、キャンデリラワックス、カルナウバワックスなど；遊離酸類、例えば、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、ヤシ油脂肪酸牛脂脂肪酸、菜種油脂

肪、モンタン酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸など、ポリアルキレングリコール類、例えばポリエチレングリコール・ワックス、高分子量ポリエチレンワックスと高級脂肪酸、ポリカルボン酸などのワックス；ポリオレフィン類、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン、ブテン、イソプレンなどの共重合体など；無機または有機体質顔料、例えばベントナイト、有機ベントナイト、超微粉シリカ、アルミニウム、ステアレートなど；アミド類、例えばステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイルアミドなどが例示される。特に好適な粘度調整剤は硬化ヒマシ油やアミドワックスなどである。

【0022】粘度調整剤の使用量は好ましくはフラックス全量の0.1～10重量%、より好ましくは2～7重量%である。

【0023】溶剤類としてはアルキレングリコール類などが例示される。特に好適な溶剤はプロピレングリコールモノフェニルエーテルなどである。

【0024】溶剤の配合量は好ましくはフラックス全量の20～80重量%、より好ましくは35～65重量%である。

【0025】本発明クリームはんだは上記成分の他、酸化防止剤など通常の錫／鉛系クリームはんだに用いられるものを適宜配合してもよい。クリームはんだのフラックス含有量は6～25%、好ましくは8～12%である。6%以下ではペーストにならない。又、25%以上でははんだの量が充分でない。

【0026】本発明はんだはヤニ入りはんだであってもよい。使用するヤニ成分は樹脂類、活性剤を含む。

【0027】はんだ成形物は、線はんだをローラー等で偏平につぶしたあと、シャーリング、プレス加工等の成形を行い、製造する。

【0028】またヤニ入りはんだをローラーで偏平につぶしたあと、プレスで打ち抜き成形はんだを得ることが

できる。ヤニ入りはんだを使用した成形物はフラックスの供給が不要で便利である。成形はんだは、はんだ付けの必要な所にはんだを置きはんだを供給する。

【0029】本発明のはんだの使用法としては、はんだ槽によるディップはんだ付、ヤニ入りはんだによるコテ付はんだ付、クリームはんだによるリフローはんだ付、成形はんだによる置きはんだ付等が例示される。

【0030】またははんだ付けは、はんだ付け製品のさまざまな製造工法に従い変化に富むので、工法を限定するものでなく、本発明のはんだは様々な使用できる。各はんだ製品には、使用用途に適したはんだ付方法を採用すればよい。

【0031】以下、参考例および実施例により本発明をより詳細に説明する。

参考例 1

Agを2.6重量%、Cuを0.5重量%配合し、Biの配合量を0重量%から3重量%まで変動させ、残部としてSnを加えて、当業界で公知の方法により各配合組成の無鉛はんだを調製した。即ち、Snを400℃で溶融し、この中に、AgおよびBiを添加し、十分に混合した。表1に示すBi含有量の異なる10種類の無鉛はんだを調製した。

【0032】得られた無鉛はんだの引張強度および伸度を次のようにして評価した。各はんだ合金を300℃に加熱して溶融し、270℃に加熱した黒鉛製の鋳型に流し込み、4℃/秒で冷却して、図5に示す形状の引張試験片を得た。この試験片を次の条件で引張試験にかけ破断時の伸びと強度を求めた。

引張速度：5.0mm/min

把握長：20mm

Bi配合量と得られたはんだの引張強伸度の関係を表1および図1に示した。

【0033】

【表1】

	ビスマス添加量 (重量%)									
	0	0.5	1	1.2	1.3	1.4	1.5	2	2.5	3
引張強度 (N/mm ²)	3.3	3.62	4.11	4.56	4.79	5.07	5.4	5.63	6.95	6.1
伸度 (%)	32.3	37.6	40.9	42.8	35.2	27.7	18.6	18.7		

【0034】参考例 2

無鉛はんだの表面および内部組織のSEMによる観察
参考例1で得られたSn(95.9)-Ag(2.6)-Bi(1.0)-Cu(0.5) (括弧内の数値は各成分の配合量(重量%))を示す。以下同じ)の無鉛はんだを用いて溶融状態から凝固したはんだ表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また比較例としてSn(93.9)-Ag(2.6)-Bi(3.0)-Cu(0.5)の無鉛はんだの表面観察を同様にして行った。得られたSEM写真を図2および図3に示した。図中(a)および(b)はそれぞれ倍率10倍およ

び100倍で観察したもの。倍率はSEM写真中に挿入した長さ100μmの尺度により示した。Bi含有量1.0重量%の無鉛はんだの場合、拡大写真(b)においても均一な表面が観察されるが、Bi含有量3.0重量%の比較試料では明瞭なマイクロクラックが観察される。

【0035】参考例と、比較例の無鉛はんだにつき、その内部組織についても研磨後、上記と同様にして倍率2000倍でSEM観察を行った。写真を図4に示す。図中の尺度は10μmを表している。図4(a)は参考例

のSn (95.9)-Ag (2.6)-Bi (1.0)-Cu (0.5)の断面組織、(b)は比較例であるSn (95.4)-Ag (2.6)-Bi (1.5)-Cu (0.5)の断面組織を示す。参考例の断面組織にはBiの析出は観察されないが、比較例にはBiの析出が観察される。Bi含有量が1.3重量%を越える範囲ではこのような析出Biによる不均一構造のため応力集中が生じ、伸びの低下をもたらすものと推定される。

【0036】実施例1

参考例で用いたSn (95.7)-Ag (2.8)-Bi (1.0)-Cu (0.5)の組成に、表2に記載の量のPおよび/またはNiを添加して無鉛はんだを調製した。表2に記載の量はSn-Ag-Bi-Cuの合計を100重量%とした

	Sn	Ag	Bi	Cu	Ni	P	はんだブリッジ発生件数
比較例	95.7	2.8	1.0	0.5	—	—	32
比較例					0.005	—	26
比較例					0.01	—	24
比較例					0.02	—	26
比較例					0.05	—	23
比較例					0.1	—	27
比較例					—	0.001	28
比較例					—	0.003	22
比較例					—	0.006	19
比較例					—	0.01	16
実施例					0.005	0.005	8
実施例					0.005	0.01	11
実施例					0.02	0.005	6
実施例					0.02	0.01	10
実施例					0.05	0.005	6
実施例					0.05	0.01	13

【0039】実施例2

Sn (95.7)-Ag (2.8)-Bi (1.0)-Cu (0.5)に表3に示す各量のNiを添加してはんだを作成した。各組成のはんだの液相線および固相線温度を冷却曲線法および

場合の配合量(重量%)を示す。得られたはんだを用い、以下の方法にてはんだブリッジの発生を調べた。

【0037】得られたはんだそれぞれを、フローはんだ付装置へ投入し、250℃に加熱した。2.54 mmピッチ紙フェノール基板(160×115×1.6 mm)ヘナイロン製8ピンコネクタを20ヶずつ刺した。これにフラックスを塗布し、定法に基づきディップはんだ付を行った。得られた製品のはんだブリッジ発生件数を調べた。結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

Differential Scanning Calorimeter (示差熱量計)によって測定した。結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

Ni濃度 (重量%)	固相線温度(℃)	液相線温度(℃)
0	214	215
0.05	214	215
0.10	214	216
0.15	214	218

【0041】実施例3

無鉛はんだにリンを添加した際の引張強度と伸びの変化
銀を2.8重量%、銅を0.5重量%、ビスマス1.0重量%配合および錫を95.7重量%となるよう配合し、これを100重量%とした場合に表4に示す各濃度

となるようにリンを加えてはんだ合金を調製した。得られた無鉛はんだについて、参考例1の方法を用いて引張試験を行った。結果を表4および図6に示した。

【0042】

【表4】

P添加量(重量%)	0	0.003	0.005	0.007	0.009	0.02
引張強度(kgf/cm ²)	4.18	4.87	5.23	5.31	5.45	5.96
伸び(%)	35.5	23.6	21.3	23.0	21.5	19.8

【0043】実施例4

無鉛はんだにニッケルを添加した際のめれ性の変化
銀を2.8重量%、銅を0.5重量%、ビスマス1.0

重量%および錫95.7重量%を配合し、これに対して表5に示す各濃度となるようにニッケルを加えてはんだ合金を調製した。

【0044】得られたはんだ合金をメニスコグラフ試験器（(株)レスカ：SAT-5000）に投入し、ニッケル試験片（25×5.0×0.5 mm）をはんだに浸漬させ、試験片にかかる力を測定した。結果を表5および図7に示す。

【0045】

Ni添加量 (ppm)	0	100	300	500	700	1000
ぬれ時間 (sec)	2.534	2.308	2.282	1.97	2.254	2.3
ぬれ力 (mN)	1.64	1.85	1.914	2.028	1.888	1.848

【0046】

【発明の効果】上記本発明の無鉛はんだ合金は、従来用いられていた無鉛はんだ合金と異なり、30%以上の高い伸びを有し、そのため展延性に優れるという特徴を備える。加えてはんだの基本的特性であるぬれ性に優れ、且つ接着信頼性にも優れる。

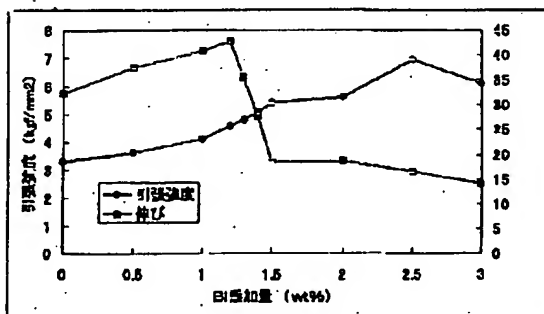
【0047】この特性は大きな曲げ変形を受けやすい携帯電話やノート型パソコン等比較的薄型で携帯用製品における部品接合用途に有利に使用できる。また本発明の無鉛はんだ合金は浸漬はんだ付け、はんだクリームを使用したリフローはんだ付け、伸線加工をおこなった線状はんだを使用した手はんだ付けとして最適な特性を有する。

【0048】さらに、ニッケルを添加した態様においては、はんだ表面に発生するマイクロクラックの抑制がより一層抑えられるという効果も認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Sn-Ag-Bi-Cu系の無鉛はんだのBi添加量とはんだの引張強度および伸びの関係を示すグラフ。

【図1】



はんだ温度：250℃

浸漬スピード：5mm/sec.

浸漬深さ：4mm

浸漬時間：10sec.

フラックス：ロジン系液状フラックス

【表5】

フ。

【図2】 参考例1のSn-Ag-Bi-Cu系無鉛はんだの固化表面のSEM写真：

(a) 測定倍率：10倍 (b) 測定倍率：100倍。

【図3】 Sn-Ag-Bi-Cu系無鉛はんだの固化表面のSEM写真：

(a) 測定倍率：10倍 (b) 測定倍率：100倍。

【図4】 はんだ断面組織のSEM写真（測定倍率2000倍）：

(a) 参考例の無鉛はんだ：

Sn(95.9)-Ag(2.6)-Bi(1.0)-Cu(0.5)

(b) 比較例の無鉛はんだ

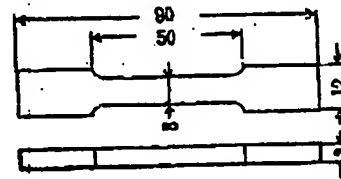
Sn(95.4)-Ag(2.6)-Bi(1.5)-Cu(0.5)。

【図5】 引張試験片の形状を示す模式図である。

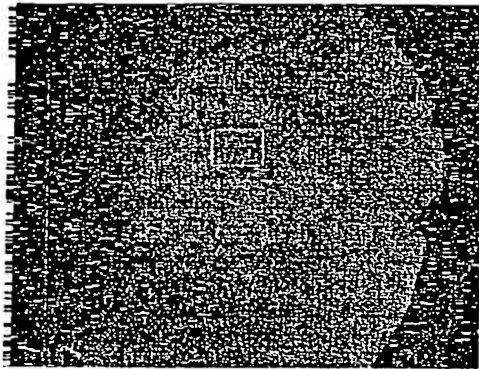
【図6】 実施例3の結果を示すグラフである。

【図7】 実施例4の結果を示すグラフである。

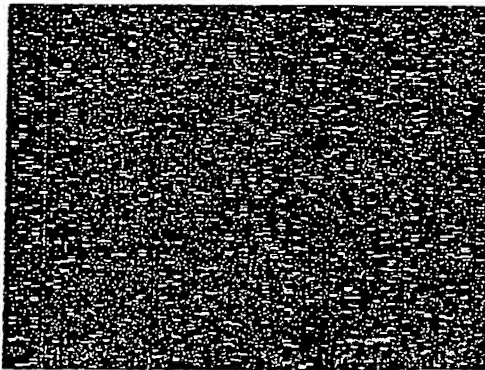
【図5】



【図2】

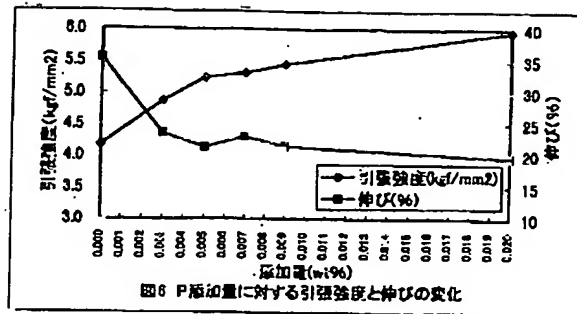


(a)

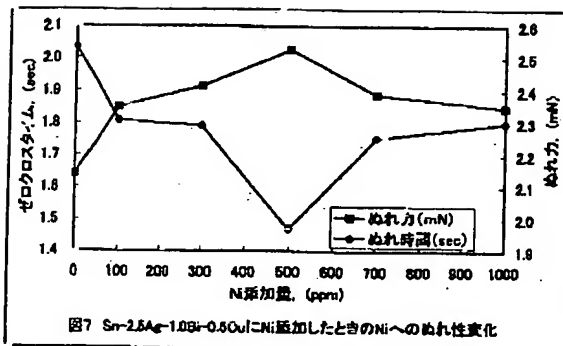


(b)

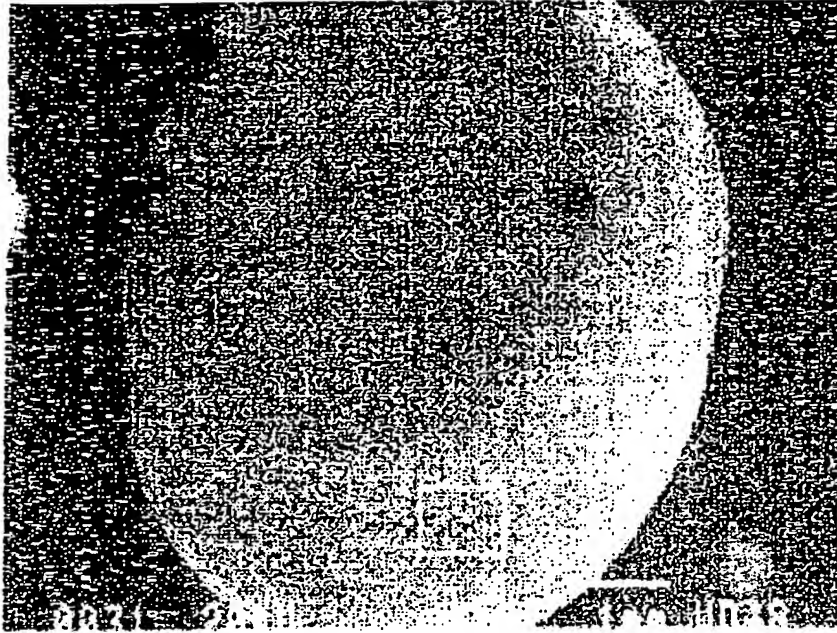
【図6】



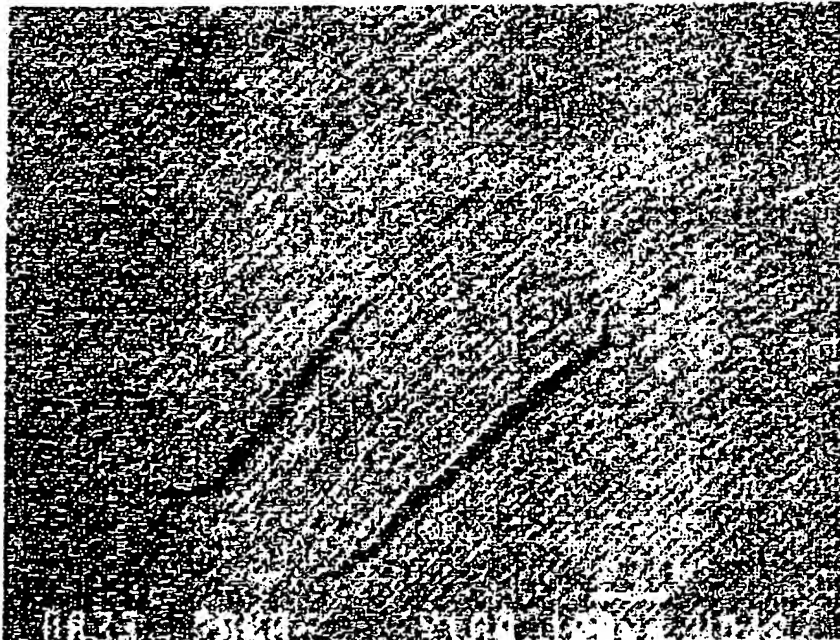
【図7】



【図3】

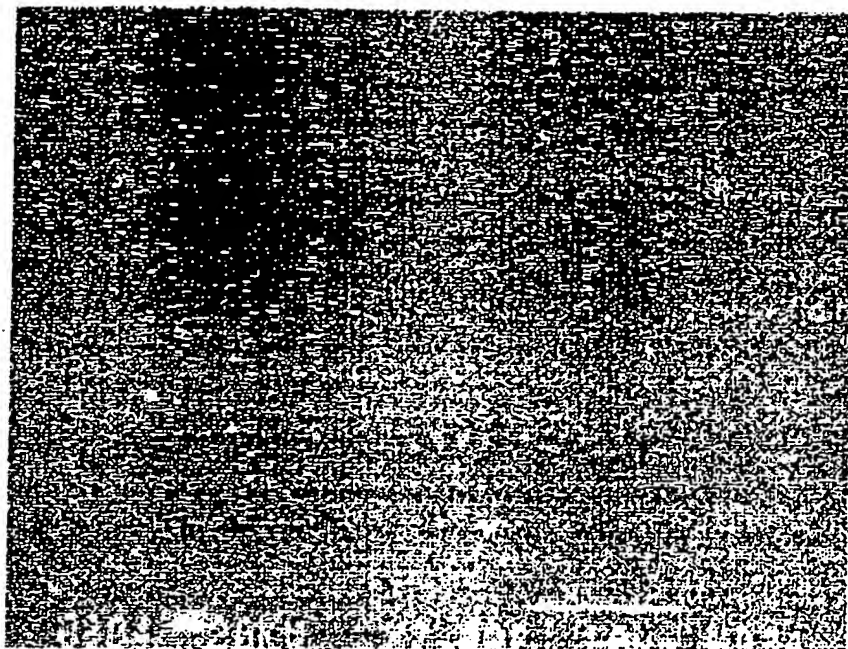


(a)

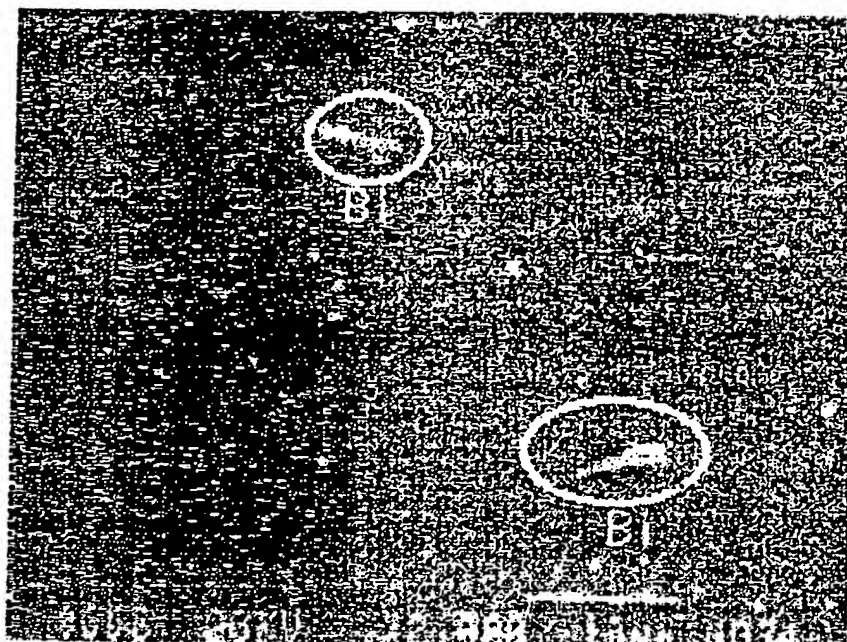


(b)

【図4】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 竹中 順一

大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10

号 株式会社ニホンゲンマ内